

Concise statement of relevancy

Unexamined Japanese Patent Publication No. 1997-11620 (09-11620) discloses a heat-sensitive recording material which makes use of 3-(N-ethyl-p-toluidino)-6-methyl-7-anilino-fluoran as a leuco dye and 4-hydroxy-4'-isopropoxydiphenylsulfone as a developer, and states that the recording material has excellent recording sensitivity, entails less decrease in the recording density of the recorded image in a high temperature environment of 80 °C, undergoes less degree of background fogging, and has excellent resistance of the recorded image to humidity and water.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-11620

(43) 公開日 平成9年(1997)1月14日

(51) IntCl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M	5/26		B 4 1 M	5/18
	5/30			1 0 1 C
				1 0 5

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平7-164097

(22) 出願日 平成7年(1995)6月29日

(71) 出願人 000122298

王子製紙株式会社

東京都中央区銀座4丁目7番5号

(72) 発明者 大橋 正典

兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 新王

子製紙株式会社神崎工場内

(54) 【発明の名称】 感熱記録体

(57) 【要約】

【目的】記録感度と記録像の経時的保存性に優れ、しかも地肌カブリの少ない感熱記録体を提供することにある。

【構成】支持体上に、無色ないしは淡色の塩基性染料、呈色剤および増感剤を含有する記録層を設けた感熱記録体において、塩基性染料が3-(N-エチル-p-トルイジノ)-6-メチル-7-アニリノフルオランであり、且つ増感剤がシュウ酸ジ(p-メチルベンジル)エステルなどの下記一般式(1)で表されるシュウ酸エステルである感熱記録体。

【化1】

C O O - R<sub>1</sub>

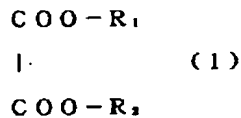
| (1)

C O O - R<sub>2</sub>

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】支持体上に、無色ないしは淡色の塩基性染料、呈色剤および増感剤を含有する記録層を設けた感熱記録体において、塩基性染料が3-(N-エチル-p-トルイジノ)-6-メチル-7-アニノフルオランであり、且つ増感剤が下記一般式(1)で表されるシュウ酸エステルであることを特徴とする感熱記録体。

## 【化1】



〔一般式(1)において、 $R_1$  および  $R_2$  は、置換基としてハロゲン原子、 $C_1 \sim C_4$  のアルキル基、 $C_1 \sim C_4$  のアルキルオキシ基を有してもよいフェニール基またはベンジル基、および置換基として  $C_1 \sim C_4$  のアルキル基を有してもよいシクロヘキシル基を示す。 $R_1$  および  $R_2$  はそれぞれ同一でも異なってもよい。〕

【請求項2】更に、記録層中に、塩基性染料として3-ジ(n-ブチル)アミノ-7-(o-クロロアニノ)フルオランを含有させた請求項1記載の感熱記録体。

【請求項3】一般式(1)で表されるシュウ酸エステルが、シュウ酸ジ(p-メチルベンジル)エステルおよびシュウ酸ジ(p-クロロベンジル)エステルである請求項1記載の感熱記録体。

【請求項4】増感剤がシュウ酸ジ(p-メチルベンジル)エステルとシュウ酸ジ(p-クロロベンジル)エステルにより形成された固溶体である請求項3記載の感熱記録体。

【請求項5】呈色剤が4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシフェニルスルホンである請求項1~4のいずれか一項に記載の感熱記録体。

【請求項6】記録層中に、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタンまたは1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタンを含有させた請求項1~5のいずれか一項に記載の感熱記録体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、無色ないしは淡色の塩基性染料と呈色剤との発色反応を利用した感熱記録体に関し、特に記録感度および記録像の経時的保存性に優れた感熱記録体に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】無色ないしは淡色のロイコ染料と有機または無機の呈色剤との呈色反応を利用し、熱により両発色物質を接触させて記録像を得るようにした感熱記録体はよく知られている。かかる感熱記録体は比較的安価であり、また記録機器がコンパクトで、且つその保守も容易な為、ファクシミリや各種計算機などの記録媒体とし

てのみならず幅広い分野において使用されている。近年、このような感熱記録体を記録媒体に用いた高速記録用プリンタが開発されているが、高速記録に適した感熱記録体は記録感度を高めるために記録層に種々の増感剤が使用されている。しかし、用いる増感剤によっては記録感度は高めるものの地肌カブリを新たに発生させる問題がある。

【0003】また、地肌カブリの発生が少ない塩基性染料として3-(N-エチル-p-トルイジノ)-6-メチル-7-アニノフルオランを用いた感熱記録体が特開昭54-109454号公報に記載されているが、記録感度および記録像の経時的保存性に問題がある。

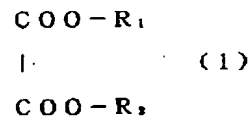
## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、記録感度と記録像の経時的保存性に優れ、しかも地肌カブリの少ない感熱記録体を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者などは、支持体上に、無色ないしは淡色の塩基性染料、呈色剤および増感剤を含有する記録層を設けた感熱記録体において、塩基性染料として3-(N-エチル-p-トルイジノ)-6-メチル-7-アニノフルオランを用い、且つ増感剤として下記一般式(1)で表されるシュウ酸エステルを用いることにより、上記の課題が解決されることを見出し、本発明を完成するに至った。

## 【化2】



〔一般式(1)において、 $R_1$  および  $R_2$  は、置換基としてハロゲン原子、 $C_1 \sim C_4$  のアルキル基、 $C_1 \sim C_4$  のアルキルオキシ基を有してもよいフェニール基またはベンジル基、および置換基として  $C_1 \sim C_4$  のアルキル基を有してもよいシクロヘキシル基を示す。 $R_1$  および  $R_2$  はそれぞれ同一でも異なってもよい。〕

## 【0006】

【作用】本発明は、塩基性染料としては3-(N-エチル-p-トルイジノ)-6-メチル-7-アニノフルオランなる特定の塩基性染料を用いるものであるが、かかる特定の塩基性染料は地肌カブリの発生は少ないものの、記録感度と記録像の経時的保存性に問題がある。ところが、かかる特定の塩基性染料は増感剤として上記一般式(1)で表せられる特定のシュウ酸エステルを使用することにより、記録感度と記録像の経時的保存性に優れ、しかも地肌カブリの少ない感熱記録体が得られることが判明したものである。

【0007】特定の塩基性染料と呈色剤、および特定の塩基性染料と特定のシュウ酸エステルとの使用比率については特に限定するものではないが、一般に特定の塩基

性染料100重量部に対して呈色剤を50～500重量部、好ましくは150～400重量部、特定のしゅう酸エステルを30～500重量%、好ましくは50～300重量%の範囲で調節するが望ましい。

【0008】一般式(1)で表される特定のしゅう酸エステルの具体例としては、例えばしゅう酸ジベンジルエステル、しゅう酸ジ(p-メチルベンジル)エステル、しゅう酸ジ(p-メチルシクロヘキシル)エステル、しゅう酸ジ(p-メトキシフェニル)エステル、しゅう酸ジ(o-エトキシフェニル)エステル、しゅう酸ジ(p-クロロシフェニル)エステル、しゅう酸ジ(p-クロロベンジル)エステル、しゅう酸ジ(o-クロロベンジル)エステルなどが挙げられる。

【0009】また、特定のしゅう酸エステルとの固溶体を使用すると記録感度が高まり、しかも地肌カブリの発生が極めて少なくなる効果が得られる。かかる固溶体の具体例としては、例えばしゅう酸ジ(p-メチルベンジル)エステルとしゅう酸ジベンジルエステルとの固溶体、しゅう酸ジ(p-メチルベンジル)エステルとしゅう酸ジ(o-クロロベンジル)エステルとの固溶体、しゅう酸ジ(p-メチルベンジル)エステルとグルタル酸ジフェナシルエステルとの固溶体、しゅう酸ジベンジルエステルとしゅう酸ジ(p-メチルベンジル)エステルとしゅう酸ジ(o-クロロベンジル)エステルとの固溶体が挙げられる。なかでも、しゅう酸ジ(p-メチルベンジル)エステルとしゅう酸ジ(o-クロロベンジル)エステルとの固溶体、特にしゅう酸ジ(p-メチルベンジル)エステル1重量部に対してしゅう酸ジ(o-クロロベンジル)エステル0.2～5.0重量部、より好ましくは0.4～2.0重量部の範囲の固溶体が、地肌カブリの発生少なく好ましい。かかる固溶体は固溶体を形成する各成分を共に、熱溶解したり、有機溶剤中に溶解後、濃縮したり、或いは水を分散媒として微粉碎処理後、分散媒を加熱処理するなどして形成される。

【0010】本発明の記録層には無色ないしは淡色の塩基性染料として3-(N-エチル-p-トリイジノ)-6-メチル-7-アニリノフルオランを使用するものであるが、支障のない範囲で他の各種公知の無色ないしは淡色の塩基性染料を併用でき、例えば3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノ-ベンゾ[a]フルオラン、3-(N-エチル-N-p-トリイリル)アミノ-7-N-メチルアニリノフルオラン、3-ジメチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジ(n-ブチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-イソアミル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-シクロヘキシル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジ(n-ブチル)

アミノ-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(o-フルオロアニリノ)フルオラン、3-ジ(n-ブチル)アミノ-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン、3-ジ(n-ブチル)アミノ-7-(o-フルオロアニリノ)フルオラン、3-(N-エチル-p-トリイジノ)-6-メチル-7-(p-トリイジノ)フルオラン、3-(N-エチル-N-テトラヒドロフルフリルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-n-プロピルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジメチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-n-ヘキシル-N-エチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-イソブチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-p-エトキシアニリノフルオラン、3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、2,2-ビス{4-[6'-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)-3'-メチルスピロ{フタリド-3,9'}-キサンテン-2'-イル]アミノ}フェニル}プロパン、3-ジエチルアミノ-7-(3'-トリフルオロメチルフェニル)アミノフルオラン、3,3-ビス[1-(4-メトキシフェニル)-1-(4-ジメチルアミノフェニル)エチレン-2-イル]-4,5,6,7-テトラクロロフタリド、3,3-ビス[1-(4-メトキシフェニル)-1-(4-ピロリジノフェニル)エチレン-2-イル]-4,5,6,7-テトラクロロフタリド、3-p-(p-ジメチルアミノアニリノ)アニリノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-p-(p-クロロアニリノ)アニリノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3,6-ビス(ジメチルアミノ)フルオレン-9-スピロ-3'-(6'-ジメチルアミノ)フタリドなどが挙げられる。勿論、これらに限定されるものではなく、また必要に応じて二種以上を併用することもできる。なかでも、3-ジ(n-ブチル)アミノ-7-(o-クロロアニリノ)フルオランを併用することにより、記録像の経時的保存性がより改善される。

【0011】上記の如き塩基性染料と組み合わせて使用される呈色剤については、公知の各種の呈色剤が挙げられる。例えば、4,4'-イソプロピリデンジフェノール、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、4,4'-シクロヘキシリデンジフェノール、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-イソプロボキシジフェニルスルホン、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、4-ヒドロキシ-4'

ーメチルジフェニルスルホン、4-ヒドロキシフェニル-4'-ベンジルオキシフェニルスルホン、3, 4-ジヒドロキシフェニル-4'-メチルフェニルスルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニルチオエトキシ)メタン、1, 5-ジ(4-ヒドロキシフェニルチオ)-3-オキサペンタン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)酢酸ブチル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)酢酸メチル、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1, 4-ビス[ $\alpha$ -メチル- $\alpha$ -(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、1, 3-ビス[ $\alpha$ -メチル- $\alpha$ -(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、ジ(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)スルフィド、2, 2'-チオビス(3-tert-オクチルフェノール)、2, 2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)などのフェノール性化合物、N, N'-ジ-m-クロロフェニルチオウレアなどのチオ尿素化合物、N-(p-トルエンスルホニル)カルバモイル酸p-クミルフェニルエステル、N-(p-トルエンスルホニル)カルバモイル酸p-ベンジルオキシフェニルエステル、N-(o-トルオイル)-p-トルエンスルホアミド、N-(p-トルエンスルホニル)-N'-(p-トリル)尿素などの分子内に-SO<sub>2</sub>NH-結合を有するもの、p-クロロ安息香酸亜鉛、4-[2-(p-メトキシフェノキシ)エチルオキシ]サリチル酸亜鉛、4-[3-(p-トリルスルホニル)プロピルオキシ]サリチル酸亜鉛、5-[p-(2-p-メトキシフェノキシエトキシ)クミル]サリチル酸などの芳香族カルボン酸亜鉛などの芳香族カルボン酸の亜鉛、更にはチオシアン酸亜鉛のアンチピリン錯体、テレフタルアルデヒド酸と他の芳香族カルボン酸との複合亜鉛塩などの有機酸性物質などが例示される。なかでも4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホンは特に記録濃度の経時的な低下が少なく特に好ましい。

【0012】増感剤としては、特定のシュウ酸エステルを用いるものであるが、支障のない範囲で他の各種公知の増感剤を併用することも可能である。例えば、ステアリン酸アミド、メトキシカルボニル-N-ステアリン酸ベンズアミド、エチレンビスステアリン酸アミド、ベヘン酸アミド、メチレンビスステアリン酸アミド、N-メチロールステアリン酸アミド、テレフタル酸ジベンジル、p-ベンジルオキシ安息香酸ベンジル、2-ナフチルベンジルエーテル、m-ターフェニル、p-ベンジルビフェニル、p-トリルビフェニルエーテル、ジ(p-メトキシフェノキシエチル)エーテル、1, 2-ジ(3-メチルフェノキシ)エタン、1, 2-ジ(4-メチルフェノキシ)エタン、1, 2-ジ(4-メトキシフェノキシ)エタン、1, 2-ジ(4-クロロフェノキシ)エタン、1, 2-ジフェノキシエタン、1-(4-メトキシフェノキシ)-2-(3-メチルフェノキシ)エタン、p-メチルチオフェニルベンジルエーテル、1, 4-

-ジ(フェニルチオ)ブタン、p-アセトトルイジド、p-アセトフェネチジド、N-アセトアセチル-p-トリルイジン、ジ( $\beta$ -ビフェニルエトキシ)ベンゼン、p-ジ(ビニルオキシエトキシ)ベンゼン、1-イソプロピルフェニル-2-フェニルエタンなどが挙げられる。

【0013】本発明においては、記録層を構成する成分として上記の如き特定の塩基性染料と呈色剤および特定のシュウ酸エステルとを組み合わせることで、高温環境下で取り扱われても十分な白色度を有する感熱記録体が得られるものであるが、記録層中に、更に下記の如き保存性改良剤を含有せしめると、記録保存性が一段と向上した感熱記録体が得られるため好ましい。かかる保存性改良剤としては、例えば次のものが挙げられる。

【0014】2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(2-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、1-[ $\alpha$ -メチル- $\alpha$ -(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-[ $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -ビス(4"-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、4, 4'-チオビス(3-メチルフェノール)、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3', 5, 5'-テトラメチルジフェニルスルホン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパンなどのヒンダードフェノール化合物、1, 4-ジグリシジルオキシベンゼン、4, 4'-ジグリシジルオキシジフェニルスルホン、4-ベンジルオキシ-4'-(2-メチルグリシジルオキシ)ジフェニルスルホン、テレフタル酸ジグリシジル、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂などのエポキシ化合物、N, N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミン、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスフェイトのナトリウムまたは多価金属塩、ビス(4-エチレンイミノカルボニルアミノフェニル)メタンなど。なかでも、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタンと1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタンは、塩基性染料3-(N-エチル-p-トリルイジノ)-6-メチル-7-アニリノフルオランと一般式(1)で表されるシュウ酸エステルとの併用において、記録された感熱記録体を水に浸しても記録濃度の低下が極めて少ない耐水性効果を有するので、特に好ましい。かかる保存性改良剤は記録層の全固形量に対して2~20重量%の範囲で調節するのが望ましい。

【0015】これらの物質を含む記録層用塗料は、一般に水を分散媒体とし、ボールミル、アトライター、サンドミルなどの攪拌・粉碎機により塩基性染料、呈色剤、増感剤および保存性改良剤と一緒に、または別々に分散するなどして調製される。

【0016】記録層用塗液中には通常バインダーとして、デンプン類、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、アラビアガム、ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール、珪素変性ポリビニルアルコール、ジイソブチレン・無水マレイン酸共重合体塩、スチレン・無水マレイン酸共重合体塩、エチレン・アクリル酸共重合体塩、スチレン・アクリル酸共重合体塩、スチレン・ブタジエン共重合体エマルジョン、尿素樹脂、メラミン樹脂、アミド樹脂、ポリウレタン樹脂などの少なくとも一種が、記録層の全固形分に対して5～30重量%程度の範囲で配合される。

【0017】また、記録層用塗液中には必要に応じて各種の助剤を添加することができ、例えばジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルアルコール硫酸エステルナトリウム、脂肪酸金属塩などの分散剤、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ポリエチレンワックス、カルナバロウ、パラフィンワックス、エステルワックスなどのワックス類、消泡剤、着色染料、顔料などが適宜添加される。

【0018】顔料の具体例としては、例えばカオリン、クレイ、炭酸カルシウム、焼成クレイ、焼成カオリン、酸化チタン、珪藻土、微粒子状無水シリカ、活性白土などの無機顔料やスチレンマイクロボール、ナイロンパウダー、ポリエチレンパウダー、尿素・ホルマリン樹脂ファイバー、生デンプン粒子などの有機顔料などが挙げられる。

【0019】本発明の感熱記録体は、記録層上に可塑剤や油などの薬品に対する記録像の保存性、或いは記録適性を改良する目的で保護層を設けることも可能で、保護層用塗液の調製方法については特に限定するものではなく、一般に水を分散媒体とし、デンプン類、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、アラビアガム、ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール、珪素変性ポリビニルアルコールなどのバインダーとカオリン、軽質炭酸カルシウム、微粒子シリカなどの顔料を混合、攪拌して調製される。

【0020】更に、保護層用塗液中には、必要に応じてステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ポリエチレンワックス、カルナバロウ、パラフィンワックス、エステルワックスなどの滑剤、ジオクチルスルホコハク酸

ナトリウムなどの界面活性剤（分散剤、湿潤剤）、消泡剤、カリミョウバンや酢酸アルミニウムなどの水溶性多価金属塩などの各種助剤を適宜添加することもできる。また耐水性を一層向上させるためにグリオキザール、ホウ酸、ジアルデヒドデンプン、エポキシ系化合物などの硬化剤を併用することもできる。

【0021】特に、保護層中に、2-（2'-ヒドロキシ-3'-ドデシル-5'-メチルフェニル）ベンゾトリアゾールなどの）常温で液体の紫外線吸収剤を内包したマイクロカプセルを保護層の全固形量に対して紫外線吸収剤が10～40重量%となるように添加すると光暴露に対して地肌部の黄変や記録像の退色が著しく改良される。

【0022】記録層および保護層の形成方法については特に限定されず、例えばエアナイフコーティング、バリバードコーティング、ピュアードコーティング、ロッドブレードコーティング、ショートドウェルコーティング、カーテンコーティング、ダイコーティングなどの適当な塗布方法により記録層用塗液を支持体上に塗布・乾燥した後、更に保護層用塗液を記録層上に塗布・乾燥するなどの方法で形成される。なお、支持体としては、紙、プラスチックフィルム、合成紙、不織布、金属蒸着物などのうちから適宜選択して使用される。また、記録層用塗液の塗布量は乾燥重量で2～12 g/m<sup>2</sup>、好ましくは3～10 g/m<sup>2</sup>程度、保護層用塗液の塗布量は乾燥重量で0.5～15 g/m<sup>2</sup>、好ましくは1.0～8 g/m<sup>2</sup>程度の範囲で調節される。

【0023】なお、必要に応じて感熱記録体の裏面側にも保護層を設け、一層保存性を高めたり、強光沢を持たせることも可能である。さらに、支持体の下塗層を設けたり、各層塗抹後にスーパーカレンダー掛けなどの平滑化処理を施したり、あるいは記録体裏面に粘着剤処理を施して粘着ラベルに加工したり、磁気記録層や印刷用塗被層さらには熱転写記録層を設けるなど、感熱記録体製造分野における各種の公知技術が必要に応じて付加し得るものである。

#### 【0024】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、勿論これらに限定されるものではない。なお、例中の部および%は、特に断らない限りそれぞれ重量部および重量%を示す。

#### 【0025】実施例1

##### ①A液調製

シュウ酸ジ（p-メチルベンジル）エステル〔大日本インキ化学工業（株）製、HS-3520〕20部、シュウ酸ジ（p-クロロベンジル）エステル〔大日本インキ化学工業（株）製、HS-3519〕20部、ポリビニルアルコール〔日本合成化学（株）製、ゴーセランL-3266〕の10%水溶液40部、および水20部からなる組成物を縦型サンドミル〔アイメックス（株）製〕

にて、粒径0.7  $\mu\text{m}$ になるまで分散した。

#### 【0026】②B液調製

3-(N-エチル-p-トルイジノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン10部、メチルセルロースの5%水溶液5部および水40部からなる組成物をサンドミルで平均粒子径が1.0  $\mu\text{m}$ になるまで粉碎した。

#### 【0027】③C液調製

4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン30部、メチルセルロースの5%水溶液5部および水70部からなる組成物をサンドミルで平均粒子径が2  $\mu\text{m}$ になるまで粉碎した。

#### 【0028】④D液調製

1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン30部、メチルセルロースの5%水溶液5部および水55部からなる組成物をサンドミルで平均粒子径が1  $\mu\text{m}$ になるまで粉碎した。

#### 【0029】⑥記録層の形成

A液34部、B液75部、C液122部、D液28部、ポリビニルアルコールの10%水溶液170部、グリオキザールの40%水溶液3部および水酸化アルミニウム4部を混合攪拌して得られた塗液を、44  $\text{g}/\text{m}^2$ の上質紙の片面に乾燥後の塗布量が5  $\text{g}/\text{m}^2$ となるように塗布乾燥し、記録層を形成した。

#### 【0030】⑦保護層の形成

アセトアセチル基変性ポリビニルアルコールの10%水溶液195部、平均粒子径1.0  $\mu\text{m}$ の水酸化アルミニウム40部、カオリン〔商品名：UW-90、EMC社製〕10部、ステアリン酸亜鉛の30%分散液16部、濃度30%の硬化剤〔商品名：PA-800、日本PMC社製〕0.7部および水100部からなる組成物を混合攪拌して得られた保護層用塗液を、記録層上に乾燥後の塗布量が4  $\text{g}/\text{m}^2$ となるように塗布乾燥し、保護層を形成した後、スーパーカレンダー処理を行い感熱記録体を得た。

#### 【0031】実施例2

A液調製において、シュウ酸ジ(p-メチルベンジル)エステル20部とシュウ酸ジ(p-クロロベンジル)エステル20部の代わりに、シュウ酸ジ(p-メチルベンジル)エステル20部とシュウ酸ジ(p-クロロベンジル)エステル20部とを熱溶解して形成された固溶体40部を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

#### 【0032】実施例3

A液調製において、シュウ酸ジ(p-メチルベンジル)エステル20部とシュウ酸ジ(p-クロロベンジル)エステル20部の代わりに、シュウ酸ジ(p-メチルベンジル)エステル40部を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

#### 【0033】実施例4

A液調製において、シュウ酸ジ(p-メチルベンジル)エステル20部とシュウ酸ジ(p-クロロベンジル)エステル20部の代わりに、シュウ酸ジ(p-クロロベンジル)エステル40部を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

#### 【0034】実施例5

D液調製において、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン30部の代わりに1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン30部を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

#### 【0035】実施例6

B液調製において、3-(N-エチル-p-トルイジノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン10部の代わりに3-(N-エチル-p-トルイジノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン5部および3-ジ(n-ブチル)アミノ-7-(o-アニリノ)フルオラン5部を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

#### 【0036】比較例1

B液調製において、3-(N-エチル-p-トルイジノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン10部の代わりに、3-(N-エチル-N-イソアミルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン10部を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

#### 【0037】比較例2

B液調製において、3-(N-エチル-p-トルイジノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン10部の代わりに、3-ジ(n-ブチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン10部を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

#### 【0038】比較例3

B液調製において、3-(N-エチル-p-トルイジノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン10部の代わりに、3-ジエチルアミノ-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン10部を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

#### 【0039】比較例4

A液調製において、シュウ酸ジ(p-メチルベンジル)エステル20部とシュウ酸ジ(p-クロロベンジル)エステル20部とを熱溶解して形成された固溶体40部の代わりに、2-ナフチルベンジルエーテル40部を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0040】かくして得られた感熱記録体について以下の評価試験を行い、その結果を〔表1〕に記載した。

【0041】〔発色性〕感熱評価機〔商品名：TH-PM D、大倉電気社製〕を用い、印加エネルギー0.45  $\text{mJ}/\text{dot}$ にて各感熱記録体を発色させ、得られた記録像の発色濃度をマクベス濃度計〔RD-914型、マクベ

ス社製] でビジュアルモードにて測定し、発色性を評価した。

【0042】〔耐湿性〕上記〔発色性〕で記録後の感熱記録体を、40℃90%中に24時間放置した後の発色濃度をマクベス濃度計（ビジュアルモード）にて測定し、耐湿性を評価した。

【0043】〔耐高温性〕上記〔発色性〕で記録後の感熱記録体を、80℃中に24時間放置した後の発色濃度

と地肌部濃度をマクベス濃度計（ビジュアルモード）にて測定し、耐高温性を評価した。

【0044】〔耐水性〕上記〔発色性〕で記録後の感熱記録体を、20℃の水道水に24時間浸漬放置した後の発色濃度をマクベス濃度計（ビジュアルモード）にて測定し、耐水性を評価した。

【0045】

【表1】

	発色性	未処理	耐湿性	耐 高 熱 性		耐水性
	記録部	地肌部	記録部	記録部	地肌部	記録部
実施例1	1.41	0.06	1.30	1.32	0.06	1.20
実施例2	1.37	0.06	1.30	1.30	0.06	1.19
実施例3	1.41	0.06	1.33	1.30	0.08	1.19
実施例4	1.36	0.06	1.30	1.30	0.06	1.19
実施例5	1.38	0.06	1.30	1.30	0.07	1.20
実施例6	1.42	0.07	1.31	1.36	0.08	1.23
比較例1	1.41	0.07	1.29	1.25	0.32	1.10
比較例2	1.40	0.06	1.31	1.29	0.22	1.10
比較例3	1.29	0.06	0.80	1.19	0.07	0.90
比較例4	1.34	0.08	0.90	1.20	0.33	1.00

【0046】

【発明の効果】表1の結果から明らかなように、本発明

の感熱記録体は記録感度と記録像の経時的保存性に優れ、しかも地肌カブリの少ないものであった。